

## REMOVAL OF LOW-MOLECULAR COMPONENT FROM MELT-PROCESSABLE TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER

**Patent number:** JP4085305

**Also published as:**

**Publication date:** 1992-03-18

EP0472908 (A)

**Inventor:** OTANI KATSUHIDE; IMAMURA HITOSHI; SAKAMOTO TAKAHISA; AOMI HIDEKI; TAKAKURA MASAKI

EP0472908 (A)

**Applicant:** DAIKIN IND LTD

**Classification:**

- **international:** B01D11/04; C08F6/00

- **european:** C08F6/04

**Application number:** JP19900200693 19900726

**Priority number(s):** JP19900200693 19900726

[Report a data error](#) [help](#)

### Abstract of JP4085305

**PURPOSE:** To facilitate the removal of a low-molecular-weight component from a specified tetrafluoroethylene copolymer to thereby obtain a melt-processable tetrafluoroethylene copolymer which has a small weight loss in melt molding and is freed from problems of foaming and adhesion to a mold by extracting the copolymer with a fluorocarbon solvent. **CONSTITUTION:** A melt-processable tetrafluoroethylene copolymer comprising tetrafluoroethylene and at least one ethylenically unsaturated comonomer [e.g. perfluoro (propyl vinyl ether)] is extracted with a fluorocarbon solvent (e.g. CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-85305

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 6/00  
B 01 D 11/04

識別記号

MFQ

府内整理番号

C

8016-4J  
6525-4D

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 溶融加工可能なテトラフルオロエチレン共重合体の低分子量体除去方法

⑯ 特願 平2-200693

⑰ 出願 平2(1990)7月26日

⑱ 発明者 大谷 克秀 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

⑲ 発明者 今村 均 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

⑳ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉑ 代理人 弁理士 青山 蔡  
最終頁に続く

## 明細書

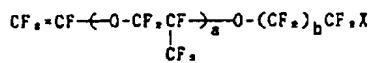
## 1. 発明の名称

溶融加工可能なテトラフルオロエチレン共重合体の低分子量体除去方法

## 2. 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和コモノマーからなる溶融加工可能なテトラフルオロエチレン共重合体をフッ素系溶媒で抽出することから成るテトラフルオロエチレン共重合体から低分子量体を除去する方法。

2. エチレン性不飽和コモノマーが、バーフルオロ(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルエチレン、式:



[式中、Xは水素またはフッ素、aは0~4、bは0~7の数を表わす。] で示されるフルオロ(アルキルビニルエーテル)、またはこれらの組み合わせである請求項1記載の方法。

3. フッ素系溶媒が、1~5個の炭素原子と少

なくとも1個のフッ素原子を有し、さらに塩素原子、水素原子、酸素原子、臭素原子およびチッ素原子から成る群から選択された少なくとも1個の原子を場合により有する化合物、またはこれら化合物の組み合わせからなる請求項1記載の方法。

4. エチレン性不飽和コモノマーが、ヘキサフルオロプロピレンまたはバーフルオロ(プロピルビニルエーテル)である請求項1記載の方法。

5. フッ素系溶媒がCCl<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、またはCCl<sub>2</sub>F、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>である請求項1記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和コモノマーからなる溶融加工可能な共重合体中の低分子量体を除去する方法に関する。

## 【従来の技術】

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体(以下、FEPという)やテト

ラフルオロエチレンとバーフルオロ(プロビルビニルエーテル)との共重合体(以下、PFAといふ)は、溶融成形可能なフッ素樹脂であり、その優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性などをいかして、電線、パイプ、チューブ、フィルム、耐熱ライニング、ウェハーキャリアなどとして、電気、薬品、半導体分野などで広く用いられている。

これらのテトラフルオロエチレン共重合体は、例えば、特公昭48-20788号公報に開示されているような乳化重合や、特公昭62-36045号公報に開示されているような水性懸濁重合によって製造されるが、いずれの場合にも、通常、オリゴマーと呼ばれる低分子量体(数平均分子量が、通常約1000以下)がある程度副生する。

#### [発明が解決しようとする課題]

この低分子量体は本来望ましからざるものであり、例えば高温にさらされる溶融成形時に揮発して、成形ダイスやフィルム成形ロールに凝固付着したり、成形品の発泡の原因となることがある。また高度なクリーン度が要求される半導体関連分

イオン交換樹脂による分離といった、何らかの溶媒に溶解させる必要のある手段は使えないと考えられていた。

本発明は、既に重合の終了したテトラフルオロエチレン共重合体から低分子量体を効率よく除去する方法を提供しようとするものである。

#### [課題を解決するための手段]

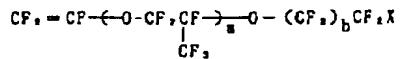
本発明者は、FEP、PFAなどのテトラフルオロエチレン共重合体と親和性の高いフッ素系溶媒が、適当な加熱により共重合体中の低分子量体を溶解し得ることを見い出し本発明を完成するに至った。

本発明は、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のエチレン性不飽和コモノマーからなる溶融加工可能なテトラフルオロエチレン共重合体をフッ素系溶媒で抽出することから成るテトラフルオロエチレン共重合体から低分子量体を除去する方法に関する。

エチレン性不飽和コモノマーとして、バーフルオロ( $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエチレン)、式：

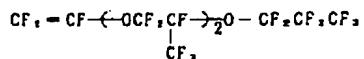
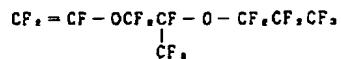
野においてパーティクル(ダスト)の原因ともなりうる。更に、低分子量体が多いと耐ストレスクラック性のような機械的強度を低下せしめるといった問題が派生てくる。従来、テトラフルオロエチレン共重合体からの低分子量体除去は試されていなかった。

FEPやPFAといった大部分がバーフルオロ化されたテトラフルオロエチレン共重合体は極めて優れた耐薬品性と耐溶媒性を有している。これはC-F結合力が大きいことと、F原子がC-C結合の周囲を隙間なく埋めていてC-C結合に対する他物質の攻撃を防いでいるためである。従って、これらのポリマーは200°C以上の高温でバーフルオロアミンやバーフルオロカーボンに一部溶解する以外は、通常の条件下ではほとんど溶解しない。重合度の充分に高いポリマーと同様にこれらのオリゴマーもまた一般溶媒に対し溶解度が極めて低い。したがって、この不溶性の故に通常用いられるポリマーからのオリゴマー除去方法が適用できない、即ち、洗浄法、抽出法、再沈殿法、



[式中、Xは水素またはフッ素、aは0~4、bは0~7の数を表わす。]

で示されるフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびこれらの組み合わせが挙げられる。ヘキサフルオロプロピレン、バーフルオロ(メチルビニルエーテル)、バーフルオロ(エチルビニルエーテル)、バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、バーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、



が特に好ましい。

フッ素系溶媒は、1~5個の炭素原子と少なくとも1個のフッ素原子を有し、さらに塩素原子、水素原子、酸素原子、臭素原子およびチッ素原子から成る群から選択された少なくとも1個の原子を場合により有する化合物、またはこれら化

合物の組み合わせである。フッ素系溶媒の具体例としては、

$\text{CCl}_2\text{F}$ (R-11)、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (R-12)、 $\text{CHClF}_2$ (R-22)、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ (R-112)、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (R-113)、 $\text{CClF}_2$  $\text{CCl}_2\text{F}$ (R-114)、 $\text{CHCl}_2\text{CF}_2$ (R-123)、 $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (R-141b)、 $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}_2$ (R-142b)、 $\text{CH}_2\text{FCF}_2$ (R-134a)、 $\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (R-152a)、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$  $\text{H}$ 、 $\text{CF}_2-\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}$ (R-13)、 $\text{CBr}\text{CF}_2$ 、 $\text{CBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2$ (R-115)、 $\text{CF}_2\text{CF}_2$ (R-116)、 $\text{CF}_2\text{C}$  $\text{F}_2$ 、 $\text{CHCl}_2$ (R-225ca)、 $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{ClF}$ (R-225cb)、バーフルオロ(トリブチル)アミンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。R-113およびR-114が特に好ましい。

抽出に供する共重合体の形態は、粉末、フレーク、立方体、ペレットまたは成形品であることが

る。

抽出によって除去された低分子量体の割合(重量%)は、抽出液を蒸発して残る固形物(低分子量体)の質量を測定することによって算出される。

$$\frac{\text{蒸発残存}}{\text{除去された}} \times 100 \\ \frac{\text{低分子量体質量(kg)}}{\text{抽出に供した}} \\ (\text{重量\%}) \quad \frac{\text{共重合体質量(kg)}}$$

本発明によれば、通常、共重合体に対して0.01重量%以上の低分子量体が除去できる。除去される低分子量体が多いほど被抽出共重合体の物性が良好になるので好ましくは0.01重量%以上の低分子量体を除去するのがよい。抽出によって除去される低分子量体の数平均分子量は、通常、1000以下である。

#### [発明の好ましい態様]

次に、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

テトラフルオロエチレン/バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体(PFA)(38.0%

できる。後の抽出液との識別の利便さからペレットが好ましい。

抽出には、通常、底部に抽出液抜き出し口の付いた温湯ジャケット付き耐圧容器(オートクレープ)が用いられるが、これに相当する容器(例えば滅菌器)であれば限定はされない。抽出温度と抽出時間は抽出溶媒および抽出に供する共重合体の形態により選ばれ、特に限定されない。抽出温度は抽出溶媒の沸点以上であることが好ましい。抽出時間は10時間以上であることが好ましい。抽出に供される共重合体と抽出溶媒の仕込量も特に限定されない。抽出効率の点から抽出溶媒は共重合体の同質量以上が好ましい。

抽出終了後の抽出液と被抽出共重合体の分離は通常の識別によって行われる。即ち、滤紙やガラスフィルター、メッシュ金網等を用いて行われる。識別は抽出終了後冷却することなく、抽出温度のまま迅速に行わなければならない。抽出液を冷却してしまうと、せっかく溶けていた低分子量体が、再び固体として析出することがあるからであ

における溶解粘度 $3.0 \times 10^{-4}$ ボイズ、バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)含有量約3.5重量%)の押出しペレット(直径2~3mm、高さ3~4mmの円柱状)30.6kgとフッ素系溶媒 $\text{CCl}_2\text{F}$  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ (R-113、沸点47.6°C)50.0kgを内容積約18.0Lの攪拌機つきオートクレープに仕込み密閉した。100rpmで攪拌しながら、80°Cで15時間加熱した。このときオートクレープ内の圧力は $2.5 \text{ kg/cm}^2$ まで上昇した。内温80°Cのままメッシュ金網をはさんだオートクレープ底部抜き出しバルブをゆっくり開け、R-113抽出液全量をポリエチ容器に移した。R-113抽出液をエバボレイターで蒸発したところ18.3gの白色粉末が得られた。この白色粉末は赤外分光分析した結果、テトラフルオロエチレン/バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体の低分子量体であることがわかった。PFAペレットからは抽出で0.06重量%の低分子量体が除去できることになる。このR-113抽出ペレットと未処理ペレットを用いてフッ酸浸漬によ

るパーティクル溶出試験を行った。

パーティクル溶出試験は以下のようにして行った。

よく洗浄したポリエチレンに 50% フッ酸 600 g を入れる。PFA ベレット 125 g を浸漬し、直ちにフッ酸中のパーティクル（直径 0.3 μm 以上のパーティクル）の個数をパーティクルカウンター（リオン社製 K.L.-21）によって測定する。浸漬 4 日後および 16 日後のパーティクル個数を測定し、浸漬直後を 1 とした場合の増加率を算出する。

パーティクル溶出試験の結果を下表に記す。

浸漬日数	R-113抽出ベレット	未処理ベレット
浸漬直後	1	1
4 日	1.05	1.59
16 日	1.11	1.83

R-113 抽出ベレットは未処理ベレットに比べパーティクル増加率が小さく、低分子量体を除去した効果が表われている。

また、R-113 抽出ベレットと未処理ベレッ

重量減少が小さく、さらに発泡および金型付着が生じない。共重合体からのパーティクル（ダスト）放出量が少ない。また、共重合体の機械的強度が高い。

低分子量体を除去したテトラフルオロエチレン共重合体は、半導体分野におけるウエハーキャリアとして特に有用である。

特許出願人 グイキン工業株式会社  
代理人 弁理士 青山 藤 ほか 1 名

トを用いて加熱減量テストも行った。加熱減量テストは以下のようにして行った。

アルミカップに PFA ベレット 1.0 g を秤量し、電気炉中 380°C で 3 時間および 5 時間加熱する。加熱後、室温まで冷却して後、これを秤量し、PFA ベレットに対する質量減少率を算出する。加熱減量テストの結果を下表に記す。

重量減少率 (%)	R-113 抽出ベレット	未処理ベレット
3 時間加熱後	0.017	0.022
5 時間加熱後	0.040	0.120

R-113 抽出ベレットは、未処理ベレットに比べ重量減少率が小さく、低分子量体を除去した効果が表れている。

#### [発明の効果]

本発明によれば、難溶性テトラフルオロエチレン共重合体から簡単に低分子量体を除去することができる。低分子量体を除去したテトラフルオロエチレン共重合体は成形性、クリーン度、機械物性などの点で優れている。溶融成形時において、

第1頁の統き

②発明者 坂元 隆久 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
②発明者 青海 秀樹 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
②発明者 高倉 正樹 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内